Aromatische Verbindungen

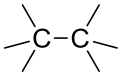
Sonderstellung des Benzols: Benzol ist ein Trivialname (kein Alkohol)

Benzol, Benzen
C_6H_6

Benzol enthält formal drei Doppelbindungen. Diese sind in ihrer Reaktivität gegenüber Alkenen stark abgeschwächt und zeigen ein anderes Reaktionsverhalten.

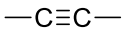
- verringerte Reaktivität gegenüber Brom
- Substitution gegenüber Addition bevorzugt
- Hydrierung nur unter erhöhtem Druck

C-C-Bindungslängen:

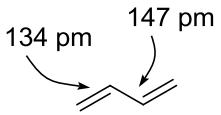


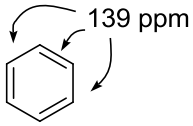
154 pm

134 pm



120 pm





In Benzol sind alle 6 Bindungen gleich lang.

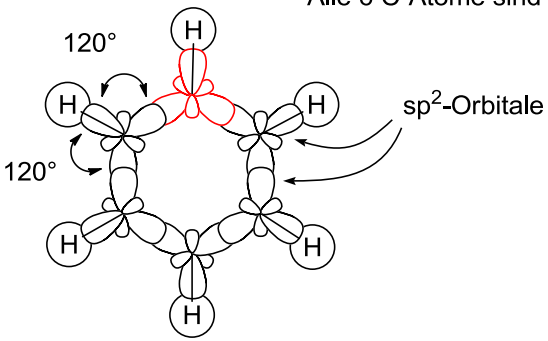
→ besondere Bindungsverhältnisse in Benzol

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

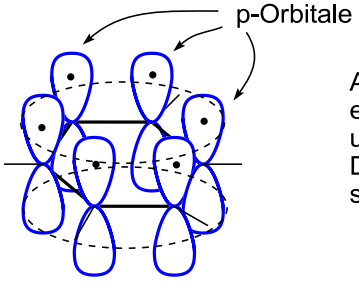
Aromatische Verbindungen

Bindungsverhältnisse in Benzol:

Alle 6 C-Atome sind sp^2-hybridisiert.

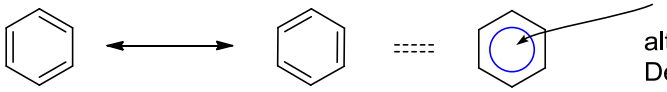


σ-Grundgerüst von Benzol
(eher unwichtig)



π-Bindungssystem in Benzol

Alle 6 p-Orbitale stehen senkrecht zur Ringebene und überlappen zu einem einzigen, gesamten π-System ("Elektronenwolke" oberhalb und unterhalb der Ringebene). Eine Unterscheidung in Einfachbindung und Doppelbindung ist nicht mehr möglich, die Elektronenverteilung ist völlig symmetrisch, die C-C-Bindungslängen sind alle gleich lang.

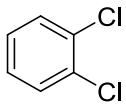


A B

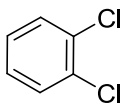
mesomere Grenzformeln

Der "Kreis" symbolisiert die 6 π-Elektronen

alternative Schreibweise für Benzol, welche die Delokalisierung der DB zum Ausdruck bringen soll



sind identisch!

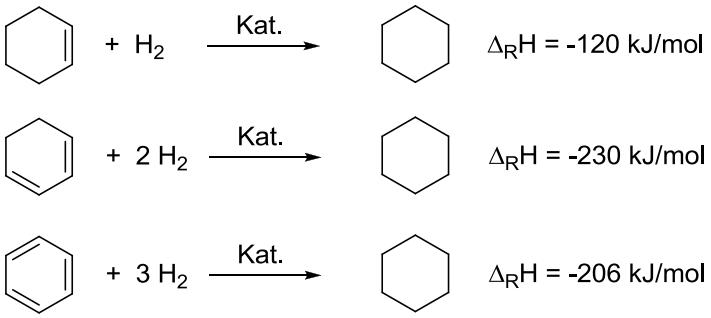


Die Lage der Einfach- und Doppelbindungen in Benzol ist nicht fixiert. Die DB sind delokalisiert. Folglich sind keine "Doppelbindungsisomere" bei substituierten Benzolen zu beobachten! Es existiert auch kein Gleichgewicht zwischen A und B, beide Darstellungen sind ein und dasselbe.

Aromatische Verbindungen

Bindungsverhältnisse in Benzol:

Hydrierenthalpien:



Die besondere energetische Stabilisierung des aromatischen 6π-Systems wird durch Vergleich der Hydrierenthalpien deutlich. Bei der Hydrierung von Cyclohexen wird bei einer DB 120 kJ/mol frei. Im 1,3-Cyclohexadien beträgt diese Enthalpie 230 kJ/mol (115 kJ/mol pro DB). Diese Verringerung um 5 kJ/mol kann durch den Energiegewinn durch die Konjugation beider DB erklärt werden. Bei der Hydrierung von Benzol werden nur noch 206 kJ/mol frei. Gegenüber dem erwarteten Wert von ca. 360 kJ/mol bei drei DB beträgt der Energiegewinn durch diese Stabilisierung des aromatischen Systems daher 154 kJ/mol.

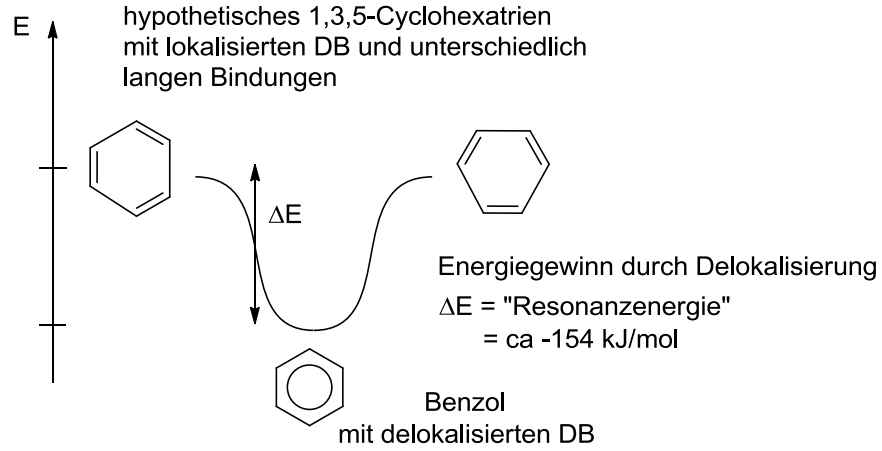
Dieses cyclische System mit 6 π-Elektronen ist durch eine besondere energetische Stabilisierung gekennzeichnet. Diese besondere Stabilisierung gilt allgemein für cyclische, konjugierte Polyene mit 2, 10, 14, 18 π-Elektronen. Die Stabilisierung gerade bei diesen Elektronenzahlen hat quantenchemische Ursachen. Systeme mit 4, 8 oder 12 π-Elektronen sind demgegenüber nicht stabilisiert und teilweise sogar besonders destabilisiert.

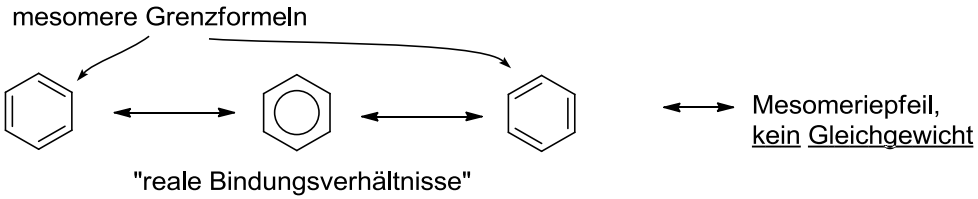
Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Aromatische Verbindungen

Bindungsverhältnisse in Benzol:

Delokalisierung von Doppelbindungen





Mesomerie (auch Resonanz): Delokalisierung von π-Elektronen oder nichtbindenden Elektronenpaaren. Die Bindungsverhältnisse lassen sich dann durch Valenzstrichformeln nur als „Grenzfälle“ (mit lokalisierten DB) beschreiben. Die tatsächlichen Bindungsverhältnisse lassen sich dann durch „mesomere Grenzformeln“ darstellen.

Aromatische Verbindungen

Bindungsverhältnisse in Benzol:

Das erwähnte, besonders stabile π-System bei cyclischen Polyenen mit 2, 6, 10, 14 etc. π-Elektronen äußert sich in bestimmten chemisch-physikalischen Eigenschaften

- abgeschwächte Reaktivität bezüglich elektrophiler Addition, verglichen mit Alkenen
- geringere Hydrierenthalpien, verglichen mit Alkenen
- besondere NMR-spektroskopische Eigenschaften (induzierter Ringstrom)

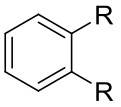
Aromatizität:

Die Aromatizität ist ein Maß dafür, wie stark der aromatische Charakter einer Verbindung, d.h. der Energiegewinn durch „Resonanz“, ausgeprägt ist. Die Aromatizität lässt sich jedoch nicht direkt messen.

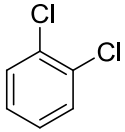
Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Aromatische Verbindungen

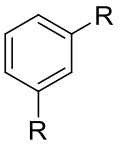
Nomenklatur disubstituierter Benzole:



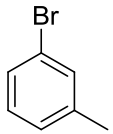
1,2-disubstituiert
oder *ortho*- bzw *o*-



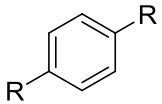
1,2-Dichlorbenzol
(*o*-Dichlorbenzol)



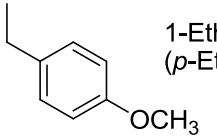
1,3-disubstituiert
oder *meta*- bzw *m*-



1-Brom-3-methylbenzol
(*m*-Brommethylbenzol)



1,4-disubstituiert
oder *para*- bzw *p*-

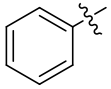


1-Ethyl-4-methoxybenzol
(*p*-Ethyl-methoxybenzol)

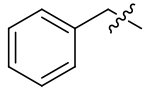
alphabetische Reihenfolge der Substituenten

Bei nicht zu komplexen Substituenten kann die Verbindung als substituiertes Benzol benannt werden.

Muss ein Benzolring als Substituent benannt werden, heißt dieser "Phenyl-", nicht "Benzyl-"!

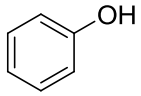


Phenyl-
(nicht Benzyl-)

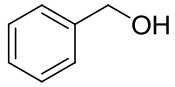


Benzyl-

Der von Benzol abgeleitete Alkohol heißt Phenol.
"Phenylalkohol" gibt es nicht.



Phenol



Benzylalkohol

Sehr viele Verbindungen tragen Trivialnamen.

Reaktionen von Benzol

<u>elektrophile aromatische Substitution:</u>

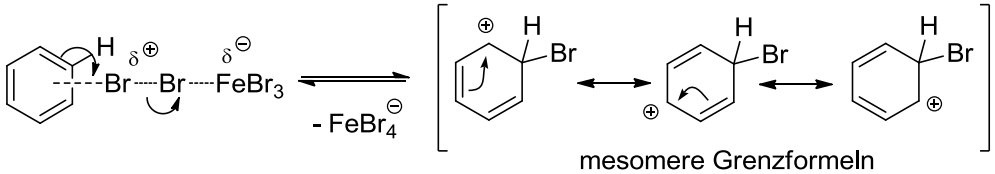
z.B. Bromierung von Benzol (Brom ist das Elektrophil, der Aromat ist das Nucleophil)

1.) $Br_2 + FeBr_3 \rightleftharpoons Br^{\delta\oplus}\text{---}Br\text{----}FeBr_3^{\delta\ominus}$

Im 1. Schritt muss Br_2 durch einen Katalysator aktiviert werden. $FeBr_3$ oder $AlBr_3$ dient als Lewis-Säure.

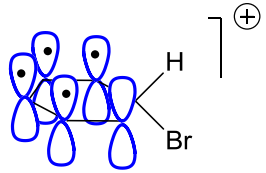
2.)

Bildung eines π-Komplexes

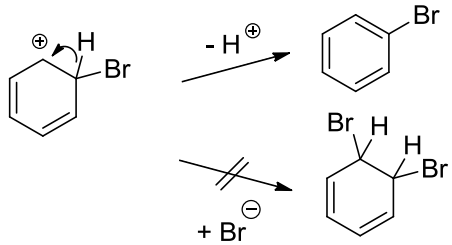
3.) 

Bildung eines σ-Komplexes

mesomere Grenzformeln



Die positive Ladung ist ebenfalls delokalisiert, ist aber (fast nur) in *o*- und *p*-Position anzutreffen.

4.) 

Im letzten Schritt erfolgt eine Deprotonierung unter Rückbildung des aromatischen 6π-Systems. Die denkbare Addition eines Bromidanions zum Dibromcyclohexadien dagegen findet nicht statt, da sie energetisch ungünstiger wäre.

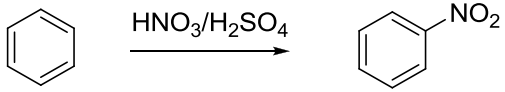
wäre kein Aromat mehr

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

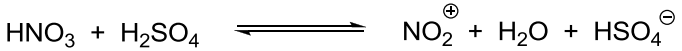
Reaktionen von Benzol

<u>weitere elektrophile aromatische Substitutionen:</u>

1. Nitrierung von Benzol

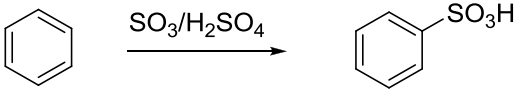


Nitrobenzol



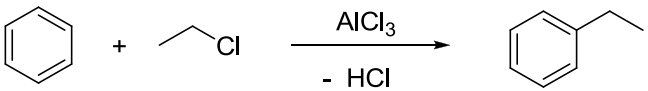
Das eigentliche Elektrophil ist NO_2^+, welches in einer vorgelagerten Reaktion aus der Nitriersäure gebildet wird.

2. Sulfonierung von Benzol

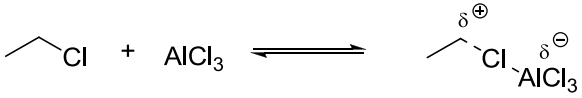


Benzolsulfonsäure

3. Alkylierung von Benzol



Ethylbenzol

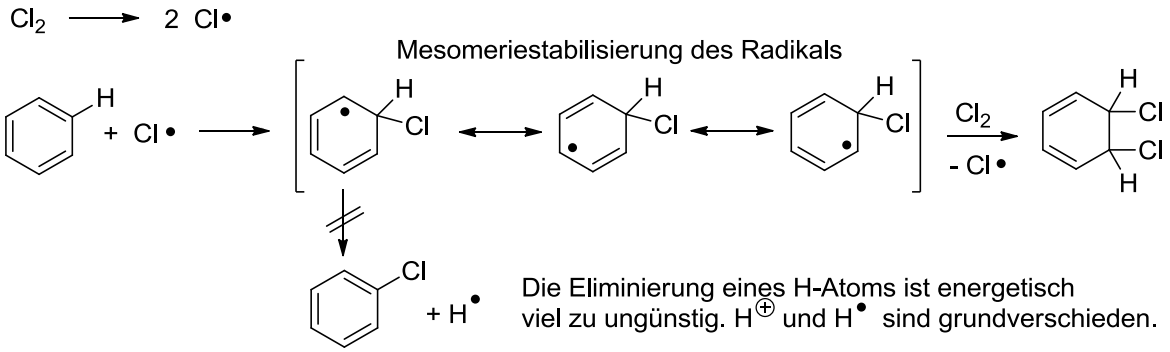


Das aktive Elektrophil wird auch hier aus Chlorethan und $AlCl_3$ erst gebildet.

Reaktionen von Benzol

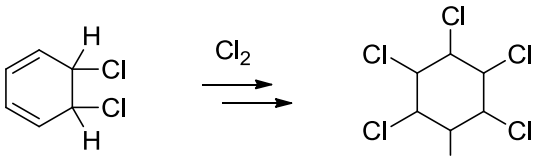
radikalische Addition von Chlor:

Im Gegensatz zu Alkenen findet eine Addition an Benzol nur unter sehr drastischen Reaktionsbedingungen statt.



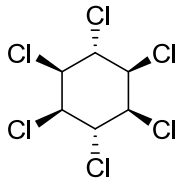
Es bleibt nur die Addition eines weiteren Cl-Atoms übrig.

Die Eliminierung eines H-Atoms ist energetisch viel zu ungünstig. $H^{\oplus}$ und $H^{\bullet}$ sind grundverschieden.



Ist das aromatische System erst einmal aufgehoben, erfolgt die weitere Addition an die restlichen DB rasch vollständig.

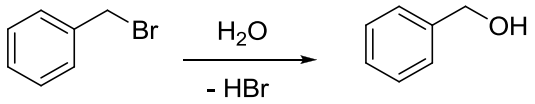
Hexachlorcyclohexan
8 mögliche Diastereomere



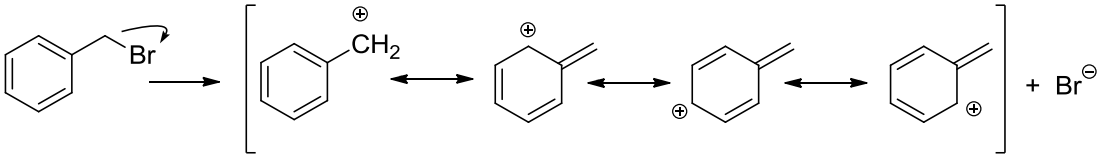
Dieses Diastereomer (γ-Hexachlorcyclohexan) wurde lange Zeit als Insektizid verwendet (Lindan), ist aber inzwischen verboten, da es kaum abbaubar ist.

Reaktionen von Aromaten

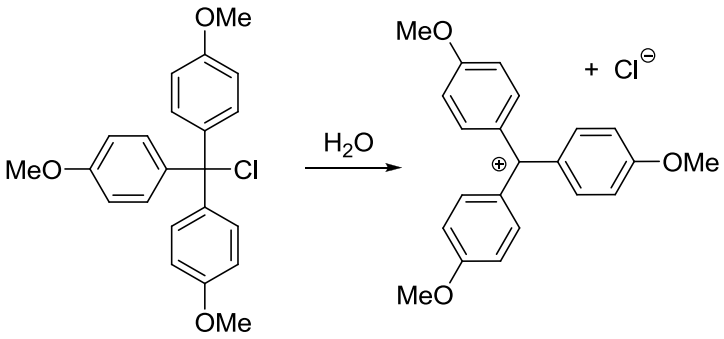
Ein aromatischer Ring kann Ladungen an benachbarten (benzylischen) Kohlenstoffatomen gut stabilisieren, diese sind daher reaktiver als „normale“ aliphatische C-Atome. Benzylhalogenide sind viel reaktiver als Alkylhalogenide.

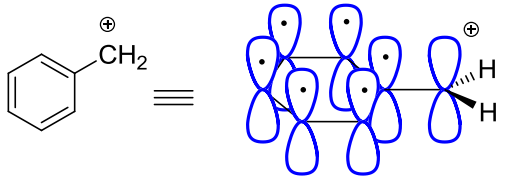


sehr rasche Reaktion, teils nach S_N1, teils S_N2



Benzylische Carbeniumionen sind relativ gut stabilisiert, da die positive Ladung über den gesamten aromatischen Ring delokalisiert werden kann.





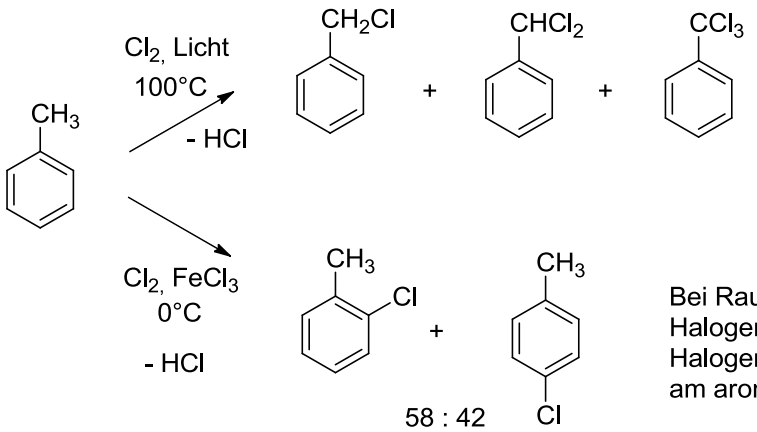
Überlappung des freien p-Orbitals mit dem π-System des Aromaten

In Wasser sofortige Hydrolyse des Halogenalkans, das Carbeniumion ist in Wasser im sauren Bereich absolut stabil.

Reaktionen von Benzol

Bei Alkylaromaten kann, abhängig von den Reaktionsbedingungen, sowohl die Seitenkette als auch der Aromat substituiert werden.

SSS-Regel: (Siedehitze, Sonnenlicht, Seitenkette)



Unter solchen Reaktionsbedingungen, wo Chlor in Radikale gespalten wird, findet bevorzugt eine radikalische Substitution in der Seitenkette (aber nur in benzylischer Position) statt. Nur in benzylischer Position ist ein Radikal durch Mesomerie stabilisiert. Die radikalische Addition an den Aromaten ist ungünstig und erfolgt nicht (solange die Substitution in benz. Position möglich ist).

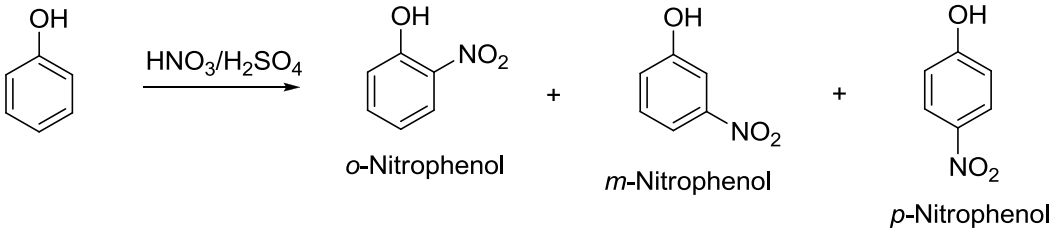
Bei Raumtemperatur und bei Gegenwart eines Katalysators, welches das Halogenmolekül polarisiert, bilden sich keine Radikale, sondern reaktive Halogen-Elektrophile. Hier findet ausschließlich eine elektrophile Substitution am aromatischen Ring statt (die Seitenkette wäre auch kein Nucleophil).

KKK-Regel: (Kälte, Katalysator, Kern)

Reaktionen von Benzol

Zweitsubstitution:

Während bei Benzol der Ort der elektrophilen Substitution keine Rolle spielt, da alle 6 C-Atome äquivalent sind, so trifft dies bei bereits substituierten Aromaten nicht mehr zu. Die Selektivität der Zweitsubstitution wird durch den bereits vorhandenen Substituenten gesteuert.



Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

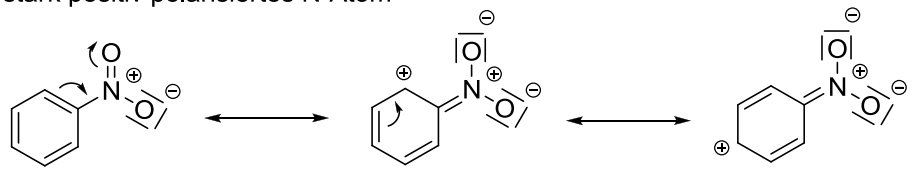
Reaktionen von Benzol

Mesomere Effekte:

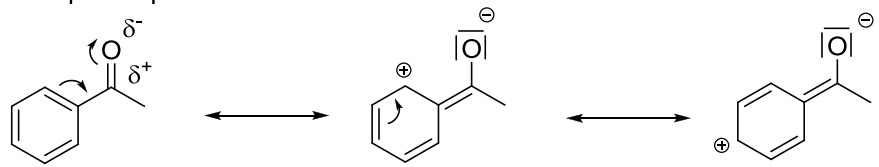
Substituenten können, wenn sie freie Elektronenpaare oder π-Bindungen aufweisen, die Elektronendichte in Aromaten beeinflussen. Mesomere Effekte erstrecken sich jedoch nur auf π-Bindungen und freie Elektronenpaare, nicht auf σ-Bindungen.

1. elektronenziehende Substituenten (-M-Effekt):

stark positiv polarisiertes N-Atom



stark positiv polarisiertes C-Atom

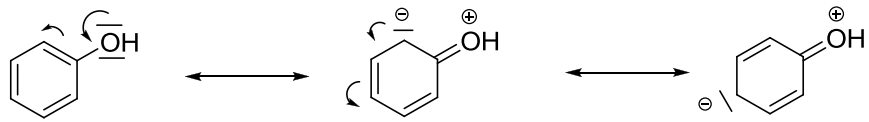


Das stark positiv polarisierte, direkt an den aromatischen Ring gebundene N- bzw. C-Atom kompensiert sein Ladungsdefizit, indem es Elektronendichte aus den aromatischen System heraus zu sich hin verlagert.
Daher nimmt die Elektronendichte im Ring ab.

Reaktionen von Benzol

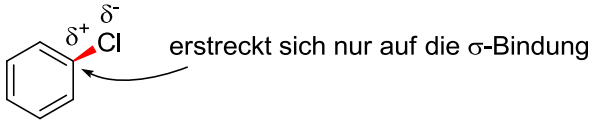
2. elektronenspendende Substituenten (+M-Effekt):

Sauerstoff-Substituent mit freien Elektronenpaaren

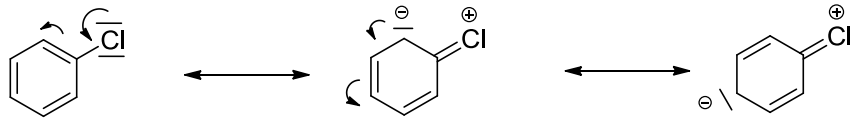


Direkt gebundene Atome mit freien Elektronenpaaren können durch Mesomerie die π-Elektronendichte im Ring erhöhen. Oftmals üben solche elektronegativen Atome jedoch auch einen –I-Effekt aus. Dieser erstreckt sich jedoch nur auf σ-Bindungen. Meist überwiegt der +M-Effekt gegenüber dem –I-Effekt.

-I-Effekt von Chlor (vergl. auch Acidität von Alkoholen)



gleichzeitig jedoch auch +M-Effekt von Chlor (wirkt sich nur auf das π-System aus)



Reaktionen von Benzol

Zweitsubstitution:

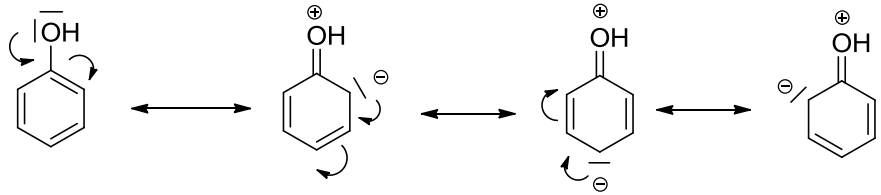
Die Erstsubstituenten lassen sich nach ihrer lenkenden Wirkung in 3 Gruppen einteilen.

Gruppe 1	Gruppe 2	Gruppe 3
aktivierende Substituenten, in *o*,*p*-Position lenkend	schwach desaktivierende Substituenten, ebenfalls in *o*,*p*-Position lenkend	desaktivierende Substituenten, in *m*-Position lenkend
Hydroxy- und Alkoxy- (-OH, -OR)	Halogen (-X)	Nitro- ($-NO_2$)
Amino- ($-NR_2$)		Sulfonsäuren ($-SO_3H$)
Alkyl- (-R)		Carbonylderivate (-CHO, -COR, -COOH)
Phenyl- (-Ph)		
elektronenspendende Subst.		**elektronenziehende Subst.**

Die aktivierende und lenkende Wirkung dieser Substituenten ist mit ihrer elektronenspendenden oder elektronenziehenden Wirkung begründen (I- und M-Effekte).

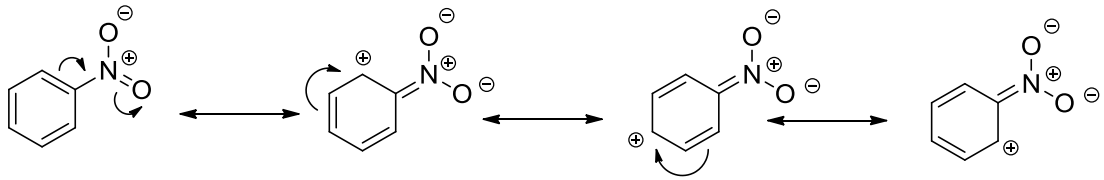
Reaktionen von Benzol

Zweitsubstitution:



Durch Mesomerie kann ein freies EP des Hydroxy-Sauerstoffatoms teilweise die Elektronendichte im Ring an den *ortho*- und *para*-Positionen erhöhen. An diesen Stellen findet bevorzugt eine elektrophile Substitution statt (das Elektrophil sucht sich die Position mit der höchsten Elektronendichte).

erhöhte Elektronendichte im Ring (+M-Effekt)→
insgesamt erhöhte Reaktivität gegenüber Benzol

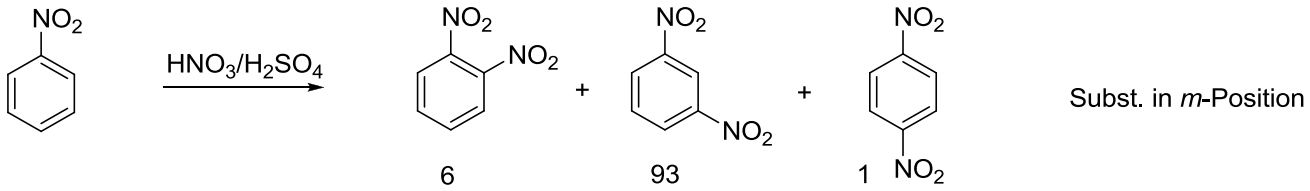


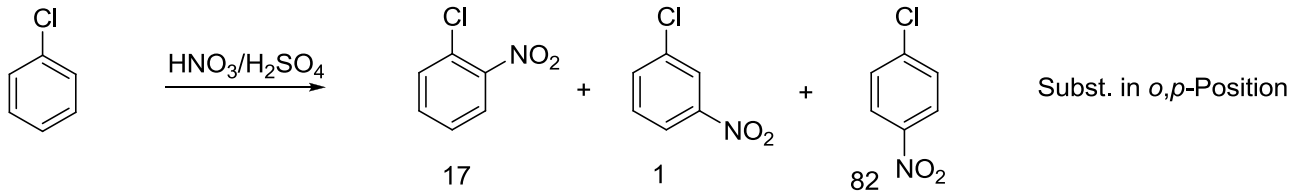
Die Nitrogruppe ist stark elektronenziehend und erniedrigt daher die Elektronendichte im Ring. Dabei entstehen insbes. in *o*,*p*-Position positive Partialladungen, während die Elektronendichte in *m*-Position weniger stark verringert wird. Daher findet die elektrophile Substitution bevorzugt in *m*-Position statt (weil dort noch am meisten Elektronendichte übrig ist).

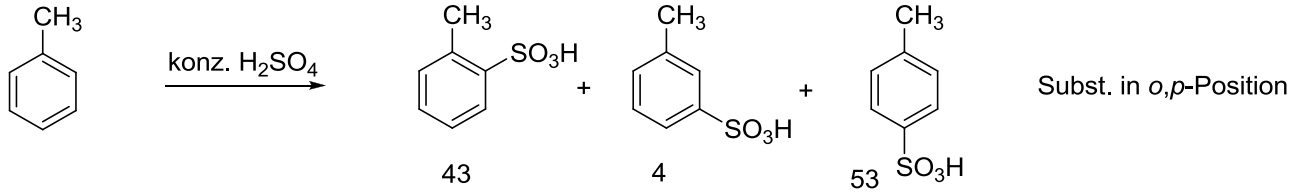
erniedrigte Elektronendichte (-M-Effekt)→
insgesamt geringere Reaktivität gegenüber Benzol

Reaktionen von Benzol

Bsp. für Zweitsubstitution:



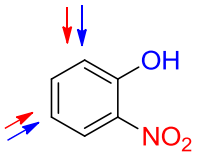




Reaktionen von Benzol

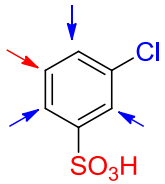
<u>analog Drittsubstitution:</u>

Die bereits vorhandenen Substituenten lenken entweder in die gleiche Richtung oder in entgegengesetzte.

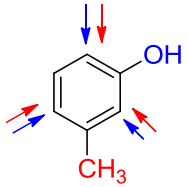


die OH-Gruppe würde in *o*,*p*-Position lenken
die NO_2-Gruppe lenkt in *m*-Position

⇨ beide Substituenten lenken in die gleiche Richtung

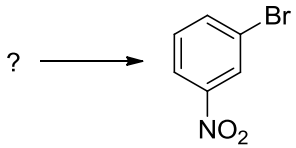


entgegengesetzte Lenkung beider Substituenten, welche Position hier bevorzugt substituiert wird (welcher Substituent "gewinnt"), hängt davon ab, wo noch die höchste Elektronendichte ist (und auch, wo noch genügend Platz ist).



in die gleiche Richtung lenkende Substituenten

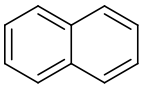
Das jeweils beobachtete Isomerenverhältnis hängt immer von den jeweiligen Reaktionsbedingungen ab und lässt sich höchstens abschätzen.



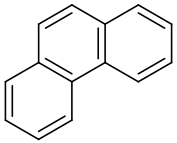
Wenn *m*-Bromnitrobenzol hergestellt werden soll ist die Frage, ob die Nitrierung von Brombenzol oder die Bromierung von Nitrobenzol das gewünschte Ergebnis liefern würde.

Kondensierte Aromaten

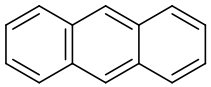
Verknüpfung mehrerer Benzolringe über gemeinsame Seiten



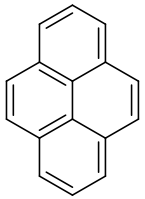
Naphthalin



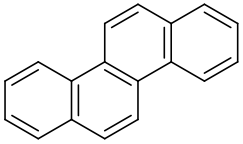
Phenanthren



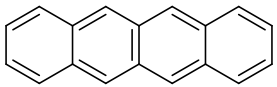
Anthracen



Pyren
(im Steinkohleteer)



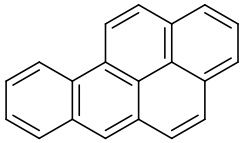
Chrysen
(Kohlenteer)



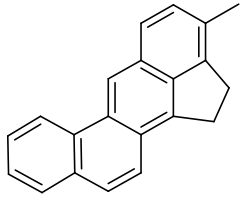
Naphthacen

Mit zunehmender Zahl verknüpfter Benzolringe nimmt die Reaktivität stark zu (die Resonanzstabilisierung nimmt ab).

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)



Benzo[a]pyren
(stark cancerogen)



3-Methylcholanthren
(stark cancerogen)

PAK können bei unvollständiger Verbrennung organ. Stoffe entstehen (Ruß, Zigarettenrauch, beim Grillen) und sind oft stark cancerogen.

Nichtbenzoide Aromaten

Hückel-Regel: Planare, monocyclische Ringe mit (4n+2)-π-Elektronen (n = ganze Zahl) in einer durchgehend konjugierten Anordnung sind aromatisch (und damit energetisch stabilisiert).

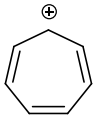
Bsp. für weitere aromatische Grundkörper (gehorchen der Hückel-Regel):

2 π-Elektronen

Cyclopropenyl-Kation

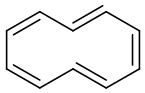
6 π-Elektronen

Cyclopentadienyl-Anion



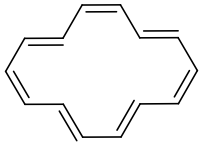
Cycloheptatrienyl-Kation

10 π-Elektronen



[10]Annulen

14 π-Elektronen



[14]Annulen

Bsp. für cyclische Polyene, die nach der Hückel-Regel nicht aromatisch sind:

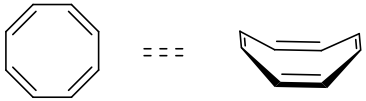
Cyclobutadien ist anti-aromatisch:

4 π-Elektronen

Cyclobutadien
(äußert instabil)

Cyclooctatetraen ist nicht aromatisch:

8 π-Elektronen

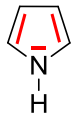


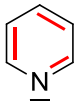
Cyclooctatetraen ist nicht planar und verhält sich wie ein reaktives Alken

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

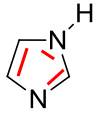
Heteroaromaten

Die Elektronen des aromatischen 6π-Systems können auch (teilweise) durch Heteroatome bereit gestellt werden. Aromaten, die ein (bzw. mehrere) Heteroatome enthalten, werden Heteroaromaten genannt.

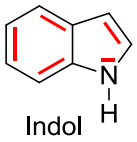

Pyrrol


Pyridin

Furan

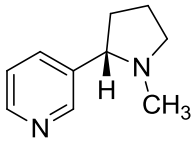

Imidazol

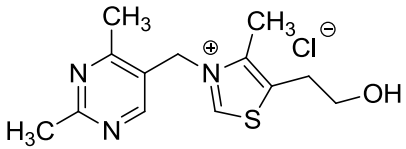
Thiophen

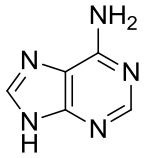

Indol

Da ein Heteroatom 2 p-Elektronen bereit stellen kann (freies EP), sind bereits neutrale 5-Ring-Aromaten möglich.

Viele Heteroaromaten sind Grundkörper in Naturstoffen, z.B. Aminosäuren, Alkaloiden, Vitaminen etc.


Nicotin

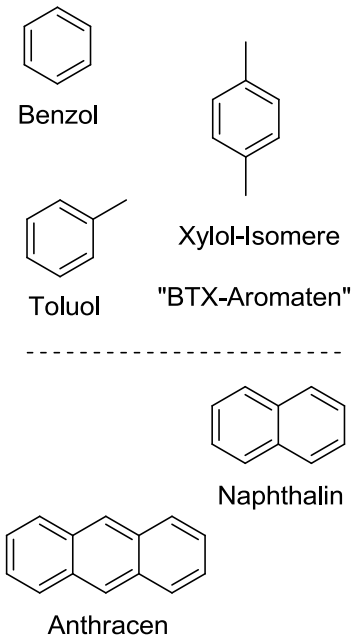

Thiamin
(Vitamin B_1)


Adenin

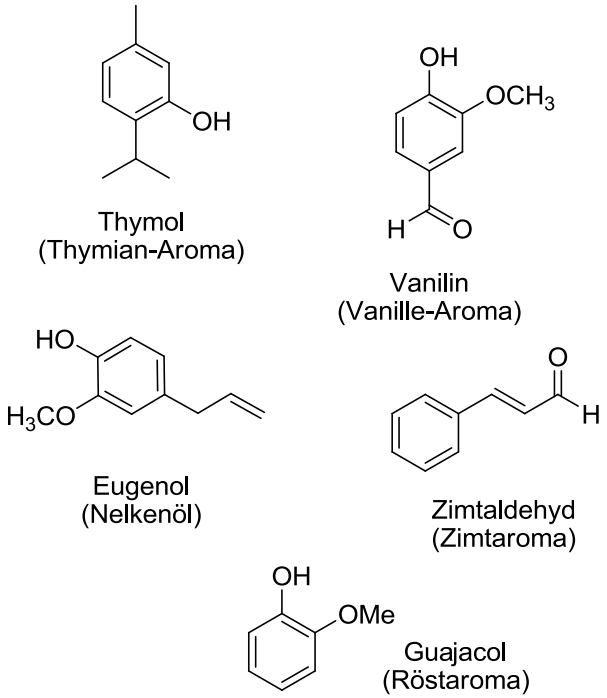
Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Vorkommen von Aromaten in der Natur

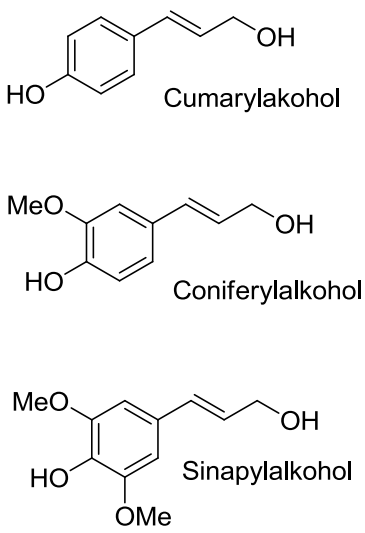
in Erdöl



Aromastoffe



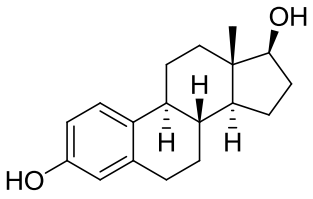
Biomasse



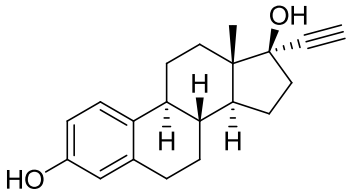
Hauptbestandteile von Lignin

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

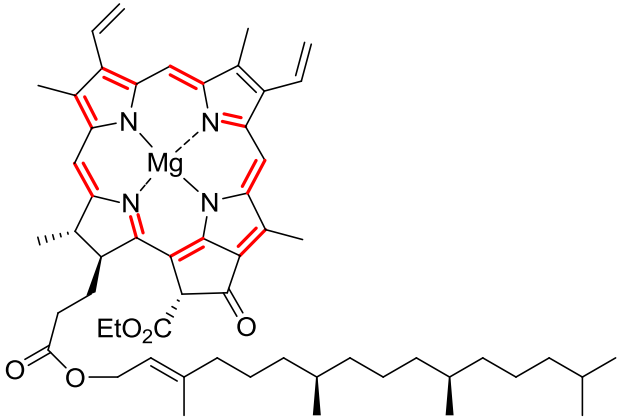
Biologisch interessante Aromaten



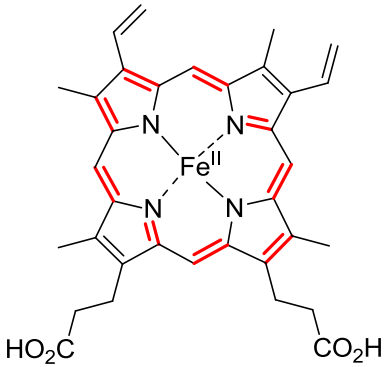
Östradiol



Ethinylöstradiol



Chlorophyll a



Häm b

Beispiel für aromatische Systeme mit 18 π-Elektronen

(4n+2)-π-Elektronen: n = 4

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de